

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-080538

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

B29C 41/08
 B01D 71/64
 B01J 47/12
 H01M 8/02
 // B29K 79:00
 B29K105:04

(21)Application number : 2001-273294

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.09.2001

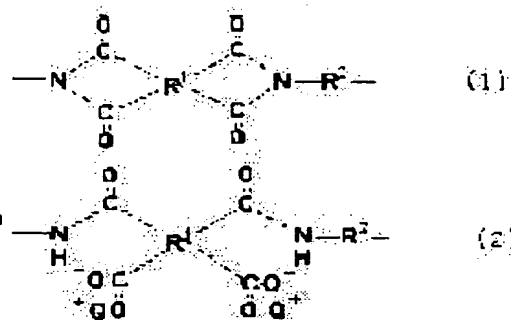
(72)Inventor : SHIMOMURA MASATSUGU
 YABU HIROSHI

(54) POLYIMIDE POROUS FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly durable polyimide honeycomb film capable of being formed by a simple technique.

SOLUTION: In the polyimide porous film obtained by applying a hydrophobic organic solvent solution of an amphiphatic polymer to a substrate in an atmosphere with a relative humidity of 50% or more and evaporating fine waterdrops generated by evaporating a hydrophobic organic solvent, the porous film comprises polyimide having a repeating unit represented by formula (1), R1 is a tetracarboxylic acid residue and R2 is a diamine residue). In the method for manufacturing the polyimide porous film by applying the hydrophobic organic solvent solution of the amphiphatic polymer to the substrate in the atmosphere with a relative humidity of 50% or more and evaporating fine waterdrops generated by evaporating the organic solvent, the porous film is formed using a polyionic complex of a polyamic acid represented by formula (2) (R1 and R2 are each as previously defined and Q is an ammonium cation residue having at least one 4C or more organic group) and lipid and subsequently imidated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

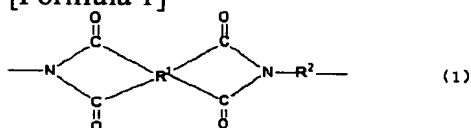
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The hydrophobic organic solvent solution of an amphiphilic polymer is applied on a substrate under atmospheric air of 50% or more of relative humidity, it sets to the porous membrane obtained by evaporating the minute waterdrop produced by evaporating this organic solvent, and this porous membrane is a formula (1).

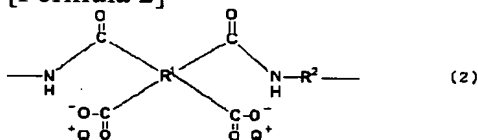
[Formula 1]



(-- R1 shows tetracarboxylic acid residue among a formula, and R2 shows diamine residue.) -- polyimide porous membrane characterized by consisting of polyimide which has the repeat unit expressed.

[Claim 2] The hydrophobic organic solvent solution of an amphiphilic polymer is applied on a substrate under atmospheric air of 50% or more of relative humidity, it sets to the manufacturing method of the porous membrane obtained by evaporating the minute waterdrop produced by evaporating this organic solvent, and this porous membrane is a formula (2).

[Formula 2]



(-- R1 shows tetracarboxylic acid residue among a formula, R2 shows diamine residue, and Q shows the ammonium cation residue which has at least one with a carbon numbers of four or more organic radical.) -- manufacturing method of the polyimide porous membrane which is the poly ion complex of the polyamic acid and the lipid which are expressed, and is characterized by imide-izing after making porous membrane form using this.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the honeycomb film which goes via the poly ion complex of the polyamic acid which is the precursor of the polyimide porous membrane (it is called the honeycomb film) which a hole is regular and was arranged and polyimide excellent in endurance which can be used suitable for optical materials, such as a cell diaphragms ingredient, such as a separator and an ion exchange membrane, a display, and optical waveguide, and the base material of a catalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous membrane which has the configuration which the detailed hole arranged regularly is a promising material with which the application to various applications, such as a semi-conductor low dielectric constant ingredient, a scattering layer for electronic displays, a magnetic-recording ingredient, and a base material for cell cultures, is considered. The special polymer which has a part with the strong autoagglutination force and the part which discovers flexibility as a manufacturing method of this kind of porous membrane is used, these polymers are dissolved in a hydrophobic organic solvent, and the technique (Science 283, 373, and 1999; Nature 369, 387, and 1994) of carrying out the cast of this is indicated. On the other hand, this invention persons made the acrylamide polymer of a hydrophilic property the principal chain frame, and it has reported giving the thin film which has honeycomb structure by the approach with the same Pori ionicity complex of anionic polysaccharides, such as an amphiphilic polymer which has a lactose radical or a carboxyl group as the dodecyl and a hydrophilic side chain as a hydrophobic side chain or heparin, and dextran sulfate, and the long-chain alkyl ammonium salt of the 4th class (305 Supra Molecular Science 5, 331, 1998; Molecular Cryst. Liq. Cryst. 322, 1998). It is simple and these this invention persons' manufacturing method is the outstanding technique [say / that the air of high humidity is sprayed on the paint film of the hydrophobic solution which carried out concentration adjustment, or it can create only by putting on the bottom of high humidity] of having an advantage in a manufacturing cost.

[0003] However, we were anxious about the honeycomb film known until now being inferior to endurance. When especially the honeycomb film was exposed to an elevated temperature, since the thermal resistance of the resin constituent to constitute is low, it has the trouble that a vesicular structure will collapse, and this made application expansion of the honeycomb film difficult.

[0004] On the other hand as a resin constituent with high endurance, polyimide is known, and it is widely used as engineering plastics, an optical material, an electronics ingredient, etc. Thus, generally, although it was very useful to create the honeycomb film using polyimide with high endurance in the semantics which realizes porous membrane with endurance, since polyimide itself was neutrality resin electrically, it was not able to form an ionicity complex and was not able to use this for honeycomb film manufacture as it was refractory to a solvent variously.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the polyimide honeycomb film manufacturing method using the high endurance polyimide honeycomb film which can be created by simple technique, and the poly ion complex of the polyamic acid and the lipid which are a polyimide precursor.

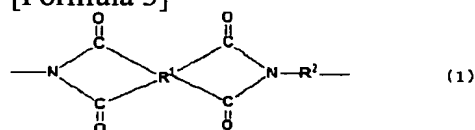
[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquired wholeheartedly, in order to realize the honeycomb film which uses as a configuration resinous principle the polyimide which is high endurance resin, and they found out this invention.

[0007] That is, for this invention, the hydrophobic organic solvent solution of an amphiphilic polymer is applied on a substrate under atmospheric air of 50% or more of relative humidity, it sets to the porous membrane obtained by evaporating the minute waterdrop produced by evaporating this organic solvent, and this porous membrane is a formula (1).

[0008]

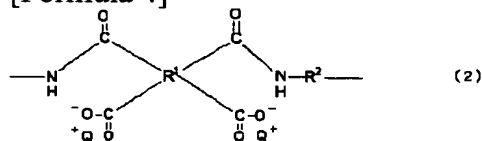
[Formula 3]



[0009] (-- R1 shows tetracarboxylic acid residue among a formula, and R2 shows diamine residue.) - it is related with the polyimide porous membrane characterized by consisting of polyimide which has the repeat unit expressed.

[0010] Moreover, this invention is [0011].

[Formula 4]



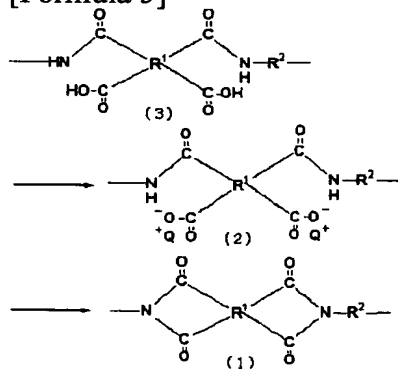
[0012] (-- R1 shows tetracarboxylic acid residue among a formula, R2 shows diamine residue, and Q shows the ammonium cation residue which has at least one with a carbon numbers of four or more organic radical.) -- it is related with the manufacturing method of the polyimide porous membrane which is the poly ion complex of the polyamic acid and the lipid which are expressed, and is characterized by imide-izing after making porous membrane form using this.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Next, the polyimide honeycomb film manufacturing method by this invention is explained in detail. The reaction scheme in the process of the polyimide porous membrane of this invention is expressed below.

[0014]

[Formula 5]



[0015] (R1, R2, and Q show the same semantics as the above among a formula.)

That is, the poly ion complex (2) of the polyamic acid (3) which is the precursor of the polyimide expressed with a formula (1) can be obtained, and it can dehydrate, can imide-ize, and the new polyimide honeycomb film can be obtained.

[0016] this invention persons' honeycomb film manufacture approach is the approach of applying on a substrate what dissolved the amphiphilic polymer in the hydrophobic organic solvent, and relative humidity evaporating this organic solvent gradually in 50% or more of air, and creating.

[0017] The minute waterdrop which the organic solvent front face dewed by the latent heat of vaporization, and was generated carries out the closest packing in this cast film with evapotranspiration of an organic solvent. It is the approach of creating the thin film of the structure in which micropore with a diameter of 5 micrometers or less carried out the closest packing by evaporating this minute waterdrop.

[0018] However, generally polyimide resin is refractory to various organic solvents like point **, and since it is not an amphiphilic polymer, it cannot apply this to the above-mentioned honeycomb film manufacture approach as it is. Then, this invention persons have meltable polyamic acid which is the precursor of polyimide to an organic solvent, could form the lipid etc. and the Pori ionicity complex, and noted being suitable for honeycomb film manufacture.

[0019] The polyamic acid used for this invention is the resin constituent to which the polymerization of tetracarboxylic dianhydride and the diamine compound could be carried out in the polar solvent. Although any polyamic acid of a presentation can be used for this invention If the endurance over the hydrolysis at the time of saponifying polyamic acid in an alkali water solution is taken into consideration Per tetracarboxylic dianhydride, desirably 3, 3', 4'-biphenyl tetracarboxylic acid, 3, 3', 4', and 4'-BIFENIRUE-Tell tetracarboxylic acid, 3, 3', 4', and 4'-biphenyl sulfone tetracarboxylic acid, A 3, 3', 4', 4'-benzophenone tetracarboxylic acid, 2, and 2-bis(3, 4-dicarboxy phenyl) propane, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro - 2 and 2-bis(3, 4 dicarboxy phenyl) propane, The tetracarboxylic acid which has biphenyl structures, such as bis(3, 4 JIARUBOKISHI phenyl) tetramethyl JISHIROKISA, and these two anhydrides, Cyclobutane tetracarboxylic acid, 1, 2 and 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic acid, 2, 3, 4, 5-tetrahydrofuran tetracarboxylic acid, 1, 2 and 4, 5-cyclohexane tetracarboxylic acid, 3, a 4-dicarboxy-1-cyclohexyl succinic acid, 3, 4-dicarboxy - Alicyclic tetracarboxylic acid and these two anhydrides, such as a 1, 2, 3, and 4-tetrahydro-1-naphthalene succinic acid, Pyromellitic acid, 2, 3 and 6, 7-naphthalene tetracarboxylic acid, 1, 2 and 5, 6-naphthalene tetracarboxylic acid, 1, 4, 5, 8-naphthalene tetracarboxylic acid, 2, 3 and 6, 7-anthracene tetracarboxylic acid, 1, 2, 5, 6-anthracene tetracarboxylic acid, 2, 3, 4 and 5, - pyridine tetracarboxylic acid, it is aromatic series tetracarboxylic acid, such as a 2 and 6-bis(3, 4-dicarboxy phenyl) pyridine, and these two anhydrides, and these are independent -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0020] As a diamine compound, moreover, p-phenylene diamine, m-phenylenediamine, 2, 5-diaminotoluene, 2, 6-diaminotoluene, 4, and 4-diamino biphenyl, 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl, 3, and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl, A diamino diphenylmethane, diamino diphenyl ether, 2, and 2'-diamino diphenyl propane, Bis(3, 5-diethyl 4-aminophenyl) methane, diaminodiphenyl sulfone, A diamino benzophenone, diamino naphthalene, 1, 4-bis(4-amino phenoxy) benzene, 1, 4-bis(4-aminophenyl) benzene, 9, a 10-bis(4-aminophenyl) anthracene, 1, 3-bis(4-amino phenoxy) benzene, 4, and 4'-bis(4-amino phenoxy) diphenylsulfone, A 2 and 2-bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] propane, Aromatic series diamines, such as a 2 and 2'-trifluoromethyl -4, 4'-diamino biphenyl, 4, and 4'-bis(4-diamino phenoxy) octafluoro biphenyl, Aliphatic series diamines, such as alicyclic diamines, such as bis(4-amino cyclohexyl) methane and bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, and a tetramethylenediamine, and a hexamethylenediamine, a diamino siloxane, etc. are mentioned. Moreover, one sort of such diamines or two sorts or more can also be mixed and used.

[0021] The lipid used for this invention is the matter group which can form polyamic acid and the poly ion complex, and a with a carbon numbers of four or more aliphatic series ammonium salt compound or an alicyclic ammonium salt compound is raised. Although not limited to these ammonium salt compound, the range of a carbon number is usually 4-34, and the carbon numbers of alicyclic ammonium salt are 5-6. If it illustrates, an octyl amine, a DESHIRU amine, tetradecylamine, a hexadecyl amine, The salt of primary amines, such as a stearyl amine, a DOKOSHIRU amine, and cyclohexylamine, Dipentylamine, a dihexyl amine, a dioctyl amine, a JIDESHIRU amine, A ditetradecyl amine, a JIHEKISADE sill amine, a distearyl amine, A JIDOKO sill amine, N-methyl octyl amine, an N-methyl-n-DESHIRU amine, N-methyl-n-tetradecylamine, an N-methyl-n-hexadecyl amine, An N-methyl-n-octadecyl amine, an N-methyl-n-EIKO sill amine, The salt of the 2nd amines, such as an N-methyl-n-DOKOSHIRU amine and N-methyl-n-cyclohexylamine, An N and N-dimethyl octyl amine, N, and N-dimethyl-n-DESHIRU amine, An N

and N-dimethyl-n-tetradecylamine, N, and N-dimethyl-n-hexadecyl amine, An N and N-dimethyl-n-octadecyl amine, N, and N-dimethyl-n-EIKO sill amine, The salt of tertiary amine, such as N and N-dimethyl-n-DOKOSHIRU amine, N, and N-dimethyl-n-cyclohexylamine, A dimethyl dioctyl amine, a dimethyl JIDESHIRU amine, a dimethyl ditetradecyl amine, The salt of the 4th amines, such as a JIMECHIRUJI hexadecyl amine, a dimethyl dioctadecyl amine, a dimethyl JIEIKO sill amine, a dimethyl JIDOKO sill amine, and dimethyl dicyclohexylamine, can be mentioned. Even if the above-mentioned aliphatic series ammonium salt is independent one sort, it can be used at least two or more sorts. Quarternary ammonium salt is desirable in these. As a counter anion of quarternary ammonium salt, it can use regardless of organic anions, such as a carboxylic-acid anion, an alkyl sulfonic-acid anion, and an alkyl phosphoric-acid anion, or the anion of an inorganic acid. A halogenides salt, such as a chloride and a bromide, is used preferably.

[0022] The poly ion complex by this invention can be performed by mixing the solution of the lipid which made remaining as it is or the organic solvent which can use for the polymerization of said polyamic acid dissolve the above-mentioned lipid in the solution containing what neutralized polyamic acid by the base. 0-60 degrees C of this reaction can usually be preferably performed at a room temperature. In this reaction, the 0.5-5 mols of the amount of the above-mentioned lipid compound used are usually 0.5-3 mols preferably to one mol of repeat units in a polyamic acid molecule. To a repeat unit [in / in the amount of the lipid used / a polyamic acid molecule], it is too few, or if many [too], the aperture regularity at the time of considering as the honeycomb film of the poly ion complex and a configuration will worsen.

[0023] Although the honeycomb film is manufactured using the poly ion complex, since it is not polyimide in as [this], it is lacking in endurance. Then, a polyamic acid ion complex must be imide-ized to polyimide, with the built honeycomb structure maintained. A polyamic acid ion complex is lacking in the endurance to heating or an organic solvent, and needs to perform an imide-ized reaction carefully.

[0024] Next, the operation procedure of this invention is explained. In carrying out this invention, the polyamic acid which should be prepared is manufactured and refined by the well-known technique. Specifically it can react, the polymerization of this tetracarboxylic acid 2 anhydride, and its derivative and said diamine can be carried out, and it can obtain. Under the present circumstances, as for the ratio with the total number of mols of the number of mols of tetracarboxylic acid 2 anhydride, diamine, and general diamine to be used, it is desirable that it is 0.8 to 1.2. The polymerization degree of the polymer generated like the usual polycondensation reaction, so that this mole ratio is close to 1 becomes large. this time -- being careful -- it is the molecular weight of polyamic acid, there is a possibility of becoming the weak film or coloring it when molecular weight was too large and the honeycomb film is manufactured, and difficulty may be caused to creation of the honeycomb film Moreover, there is a possibility that the endurance of the honeycomb film manufactured when molecular weight was too small may fall, or manufacture of the honeycomb film may become difficult. For this reason, it is necessary to control by number average molecular weight the molecular weight of the polyamic acid which should be used from 3,000 to 300,000, and to control it from 10,000 to 200,000 still more preferably.

[0025] Moreover, as encapsulant of anhydrides, such as a maleic anhydride, a cyclohexane dicarboxylic acid anhydride, and a norbornene dicarboxylic acid anhydride, and an acid 2 anhydride end, it may respond after the time of the polymerization of a polyimide precursor, or polymerization termination as encapsulant of an amine end, monoamines, such as an aniline, may be responded to end concentration, and you may make it react in addition.

[0026] Although a reaction and especially the approach of carrying out a polymerization are not limited in tetracarboxylic acid 2 anhydride and the above-mentioned diamine, dissolve the above-mentioned diamine in polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone, and tetracarboxylic-dianhydride-add [above-mentioned], it is made to react into the solution, and polyamic acid is compounded. The reaction temperature in that case can choose preferably -20 degrees C - 150 degrees C of temperature of -5 degrees C - 100 degrees C arbitration.

[0027] Furthermore, as a polymerization method of polyamic acid, the usual solution method is suitable. As an example of the solvent used for a solution polymerization method, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, N-methyl caprolactam,

dimethyl sulfoxide, tetramethylurea, a pyridine, a dimethyl sulfone, hexamethylphosphoramide, butyl lactone, etc. can be mentioned. These may be independent, or they may be used, mixing.

[0028] Poor solvents, such as a methanol and ethanol, can be made to be able to carry out precipitate isolation, and the obtained polyamic acid solution can use polyamic acid for them as powder.

[0029] This polyamic acid is dissolved in a heat alkali water solution. although an alkali water solution is applied to this invention and deals also in an inorganic substance or the organic substance -- being careful -- when there is a possibility that polyamic acid may cause hydrolysis and molecular weight may fall when pH of an alkali water solution is too high, and pH is too low, it is needing the time amount of long ** for dissolving polyamic acid very much. Moreover, even if the temperature of an alkali water solution is too high and it is too low, there is concern which the same problem produces. Therefore, a sodium-hydroxide water solution is preferably prepared from pH7.5 to pH9, and it uses at 50 to 90 degrees C. It is also useful to give to make it dissolve here using a lipid and another sonication and dissolutions facilitatory effect.

[0030] The thing which sonication etc. made the lipid this solution and it was made to distribute in water is added, and temperature is returned to a room temperature and put for several hours. An organic solvent is added here and an organic phase is isolated preparatively with a separating funnel etc. It is necessary to dissociate well with water, and the organic solvent used here needs to use the solvent which dissolves the poly ion complex of polyamic acid and a lipid well further. If it illustrates, ether solvents [, such as ester and a tetrahydrofuran,], such as halogenides, such as aromatic series, chloroform, etc., such as benzene, and ethyl acetate, will be used.

[0031] Next, this organic phase is condensed by an evaporator etc. and reprecipitation processing is carried out with an organic solvent. In order that the organic solvent used here may raise the effectiveness of reprecipitation processing, what dissolves well the organic solvent and water of an organic phase which have been isolated preparatively, and dissolves well the monomer which the lipid and polymer which do not form the ion complex further hydrolyzed and generated is applied. If it illustrates, nitril, such as ketones, acetonitriles, etc., such as alcohols, such as a methanol, and an acetone, is suitable.

[0032] Next, the poly ion complex is separated from these dispersion liquid using technique, such as centrifugal separation or filtration. in this way, the refined poly ion complex is again dissolved in an organic solvent -- making -- a law -- according to a method, the honeycomb film is created in high humidity air. It is necessary to dissociate well with water, and the solvent used here needs to use the solvent which dissolves the poly ion complex of polyamic acid and a lipid well further. If it illustrates, ether solvents [, such as ester and a tetrahydrofuran,], such as halogenides, such as aromatic series, chloroform, etc., such as benzene, and ethyl acetate, will be used.

[0033] It cannot be said that the created honeycomb film is still the poly ion complex with the lipid of polyamic acid, and endurance is high as [this]. Therefore, this honeycomb film is imide-ization-processed and invention is completed as polyimide honeycomb film. Although the approach of imide-izing can apply known technique, the technique preferably immersed in the mixed solution of an organic solvent, an acetic anhydride, and a pyridine in the honeycomb film is taken. What the organic solvent used here does not dissolve the poly ion complex, but dissolves an acetic anhydride and a pyridine well is used suitably. If it illustrates, aromatic series solvents, such as benzene, will be raised.

[0034] After performing imide-ized processing, it is desirable to remove the lipid which remains from the honeycomb film. For this purpose, an organic solvent washes the created polyimide honeycomb film. The organic solvent used here does not dissolve the polyimide honeycomb film, but if what is dissolved well is desirable and a lipid is illustrated, the solvent of alcohols [, such as ether, ethanol, etc., such as ester and a tetrahydrofuran,], such as halogenides, such as aromatic series, chloroform, etc., such as benzene, and ethyl acetate, will be used.

[0035]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, and they do not limit this invention at all. [these] [instantiation]

29.4g (BPDA) (0.1 mols) of example 1 biphenyl tetracarboxylic acid anhydrides and diamino diphenyl ether (DDE) 20.0g (0.1 mols) polyamic acid were made to react at 23 degrees C among NMP278g for 24 hours, and the polyamic acid solution was prepared. Some solutions were extracted

at this time, number average molecular weight was measured by GPC (SENSHUU science, SSC-7200, RI detector use), and it turned out that it is 156,000. Throw this solution into ethyl-acetate 2L slowly, it was made to reprecipitate, filtration and desiccation processing were carried out, and 35.0g of polyamic acid powder was obtained. Heat was applied to the water of pH8 and 100mg of this polyamic acid was dissolved in it. On the other hand, it is dimethyl dioctadecyl ammonium bromide. The supersonic wave was applied to the water of 200mL(s), and it was made to distribute 200mg.

[0036] The 2 above-mentioned liquid was mixed, and temperature was returned to the room temperature and agitated overnight. Chloroform was added after this and the chloroform phase was isolated preparatively with the separating funnel. Chloroform was condensed by the evaporator and it reprecipitated with the acetone. With the centrifugal separator, 2600 rpm, centrifugal separation was carried out for 30 minutes, and the solvent was dried (52.5mg, 22.5% of yield). This poly ion complex solution was diluted and the chloroform solution of the concentration of 5 g/L was prepared. This solution was dropped on 5mL picking glass petri dish, saturated steam was sprayed by the flow rate for 2L/, and the honeycomb film was created. It checked that the honeycomb film of the structure where the closest packing of the micropore with a diameter of about 2 micrometers was carried out from observation by the optical microscope was generating (drawing 1).

[0037] this honeycomb film -- benzene: -- acetic-anhydride: -- it was immersed into the solution of pyridine =3:1:1 overnight, imide-ized processing was carried out for the poly ion complex, and the polyimide honeycomb film was created. The lipid was removed by carrying out a rinse by ethanol. From observation by the optical microscope, after imide-ized processing checked that honeycomb membrane structure was held (drawing 2). The heat resistance test made the honeycomb film exfoliate from a glass substrate in ethanol, and was put on cover glass, and it carried out by heating and carrying out microscope observation by the temperature up 10 degrees C/m on a hot stage. Consequently, it was checked that the created polyimide honeycomb film holds that honeycomb structure to about 300 degrees C.

[0038] By the same technique as an example 2, the substrate was changed into the glass with an ITO electrode which carried out the spatter of the golden ion, and the polyimide honeycomb film was created. Measurement by FT-IR was performed and compared about the poly ion complex and the polyimide honeycomb film using this sample (drawing 3).

[0039] Consequently, since the peak before and behind 2900cm-1 originating in the alkyl chain of a lipid observed by the spectrum of the poly ion complex and about [1600cm -] one peak characteristic of an amide were no longer observed with polyimide and a new peak was instead observed by 1720cm-1 [characteristic of imide], and 1780cm-1, polyimide was formed and it was checked that the lipid is flushed.

[0040] A 19.6 g (0.1 mols) example 3 cyclobutane tetracarboxylic acid anhydride (CBDA) and diamino diphenyl ether (DDE) 20.0g (0.1 mols) polyamic acid were made to react at 23 degrees C among NMP222g for 24 hours, and the polyamic acid solution was prepared. Some solutions were extracted at this time, number average molecular weight was measured by GPC (SENSHUU science, SSC-7200, RI detector use), and it turned out that it is 75,000. Throw this solution into ethyl-acetate 2L slowly, it was made to reprecipitate, filtration and desiccation processing were carried out, and 30.0g of polyamic acid powder was obtained. Heat was applied to the water of pH8 and 470mg of this polyamic acid was dissolved in it. On the other hand, it is dioctadecyl dimethylannmonium bromide. The supersonic wave was applied to the water of 200mL(s), and it was made to distribute 1.90g. The 2 above-mentioned liquid was mixed, and temperature was returned to the room temperature and agitated overnight. Chloroform was added after this and the chloroform phase was isolated preparatively with the separating funnel. Chloroform was condensed by the evaporator and it reprecipitated twice by the acetonitrile. This was dried (873mg, 77.6% of yield).

[0041] The chloroform solution of the concentration of 5 g/L of this poly ion complex solution was prepared. This solution was dropped on 5mL picking glass petri dish, saturated steam was sprayed by the flow rate for 2L/, and the honeycomb film was created. It checked that the honeycomb film of the structure where the closest packing of the micropore with a diameter of about 2 micrometers was carried out from observation by the optical microscope was generating. this honeycomb film -- benzene: -- acetic-anhydride: -- it was immersed into the solution of pyridine =3:1:1 overnight, imide-ized processing was carried out for the poly ion complex, and the polyimide honeycomb film

was created. The lipid was removed by carrying out a rinse by ethanol. From observation by the optical microscope, after imide-ized processing checked that honeycomb membrane structure was held.

[0042]

[Effect of the Invention] After this invention creates the honeycomb film with the polyamic acid which is a polyimide precursor, it can be imide-ization-processed, and the honeycomb film excellent in endurance can be offered by creating the polyimide honeycomb film.

[Translation done.]

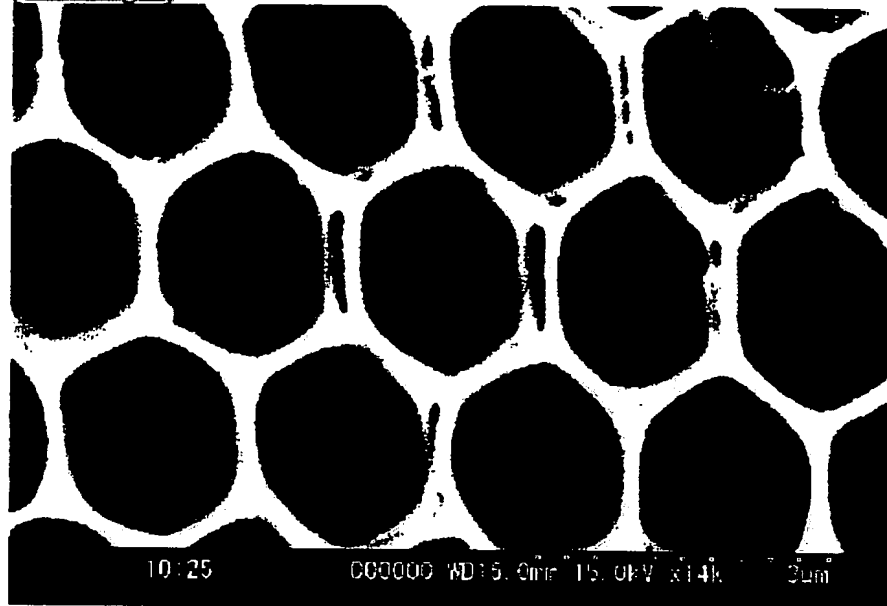
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

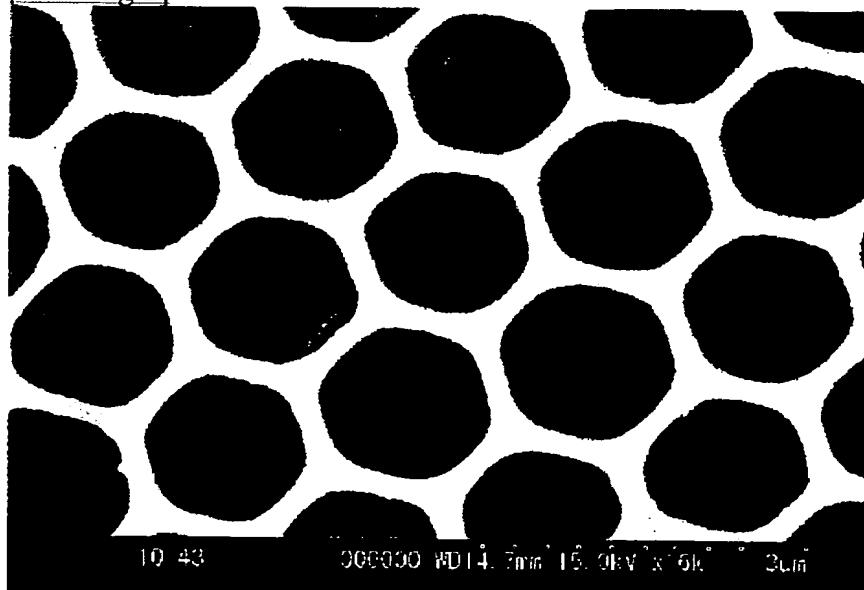
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

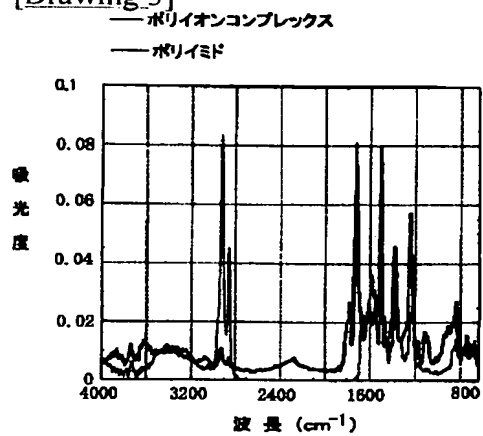
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing_3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-80538
(P2003-80538A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 2 9 C 41/08		B 2 9 C 41/08	4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/64		B 0 1 D 71/64	4 F 2 0 5
B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	B 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-273294(P2001-273294)

(22) 出願日 平成13年9月10日 (2001.9.10)

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 下村 政嗣

北海道札幌市厚別区厚別北1条1丁目9-1

(72) 発明者 蘇 浩

北海道札幌市東区北28条東2丁目2-7 シ
ティハウスM&M401号

最終頁に続く

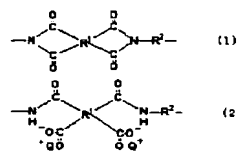
(54) 【発明の名称】 ポリイミド多孔質膜およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 簡便な手法にて作成することの出来る高耐久性ポリイミドハニカム膜の提供にある。

【解決手段】 両親媒性ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を、相対湿度50%以上の大気下で基板上に塗布し、該有機溶媒を蒸発させることにより生じた微小水滴を蒸発させることにより得られる多孔質膜において、該多孔質膜が式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドからなることを特徴とするポリイミド多孔質膜に関し、また両親媒性ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を、相対湿度50%以上の大気下で基板上に塗布し、該有機溶媒を蒸発させることにより生じた微小水滴を蒸発させることにより得られる多孔質膜の製法において、該多孔質膜が式(2)で表されるポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体であり、かつこれを用いて多孔質膜を形成させてからイミド化することを特徴とするポリイミド多孔質膜の製造法に関する。

【化1】

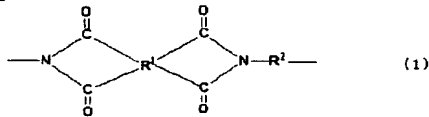


(式中R¹はテトラカルボン酸残基、R²はジアミン残基を示し、Qは炭素数4以上の有機基を少なくとも1つ有するアンモニウムカチオン残基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 両親媒性ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を、相対湿度 50% 以上の大気下で基板上に塗布し、該有機溶媒を蒸発させることにより生じた微小水滴を蒸発させることにより得られる多孔質膜において、該多孔質膜が式 (1)

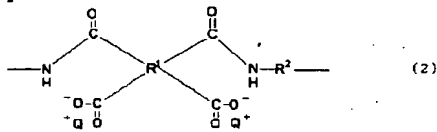
【化 1】



(式中、 R^1 はテトラカルボン酸残基、 R^2 はジアミン残基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミドからなることを特徴とするポリイミド多孔質膜。

【請求項 2】 両親媒性ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を、相対湿度 50% 以上の大気下で基板上に塗布し、該有機溶媒を蒸発させることにより生じた微小水滴を蒸発させることにより得られる多孔質膜の製造法において、該多孔質膜が式 (2)

【化 2】



(式中、 R^1 はテトラカルボン酸残基、 R^2 はジアミン残基を示し、Q は炭素数 4 以上の有機基を少なくとも 1 つ有するアンモニウムカチオン残基を示す。) で表されるポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体であり、かつこれを用いて多孔質膜を形成させてからイミド化することを特徴とするポリイミド多孔質膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セパレータやイオン交換膜など電池隔膜材料、ディスプレイや光導波路など光学材料、触媒の支持体に好適に利用することのできる、耐久性に優れた、空孔の規則正しく配列したポリイミド多孔質膜 (ハニカム膜と呼ぶ) 及びポリイミドの前駆物質であるポリアミック酸のポリイオンコンプレックスを経由するハニカム膜の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 微細空孔が規則的に配列した形状を有する多孔質膜は半導体低誘電率材料、電子ディスプレイ用散乱層、磁気記録材料、細胞培養用基材など多様な用途への応用が検討されている有望な素材である。この種の多孔質膜の製造法としては、自己凝集力の強い部分と柔軟性を発現する部分とを併せ持つ特殊なポリマーを利用し、これらのポリマーを疎水性有機溶媒に溶解し、これをキャストする手法 (Science 283, 373, 1999; Nature 369, 387, 1994) が開示されている。一方、本発明者らは親

水性のアクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と親水性側鎖としてラクトース基或いはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、あるいはヘパリンやデキストラン硫酸などのアニオン性多糖と 4 級の長鎖アルキルアンモニウム塩とのポリイオン性錯体が同様な方法でハニカム構造を有する薄膜を与えることを報告している (Supra Molecular Science 5, 331, 1998; Molecular Cryst. Liq. Cryst. 322, 305, 1998)。この本発明者らの製造法は濃度調整した疎水性溶液の塗膜に高湿度の空気を吹き付ける、または高湿度下に置くだけで作成できるという、簡便で製造コストにおいて利点のある優れた手法である。

【0003】 しかしながらこれまでに知られているハニカム膜は、耐久性に劣ることが懸念されていた。特にハニカム膜が高温にさらされた場合、構成する樹脂組成物の耐熱性が低いために多孔質構造が崩れてしまうという問題点を有しており、このことがハニカム膜の用途拡大を難しくしていた。

【0004】 一方、耐久性の高い樹脂組成物としてはポリイミドが知られており、エンジニアリングプラスチックや光学材料、電子工学材料などとして広く用いられている。このように耐久性の高いポリイミドを用いてハニカム膜を作成することは、耐久性を持った多孔質膜を実現する意味において非常に有益なことであるが、ポリイミド自体は一般に種々溶媒に難溶であり、また電氣的に中性な樹脂であるためイオン性錯体を形成することはなく、これをそのままハニカム膜製造に用いることはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、簡便な手法にて作成することの出来る高耐久性ポリイミドハニカム膜、およびポリイミド前駆物質であるポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体を利用するポリイミドハニカム膜製造法を提供することにある。

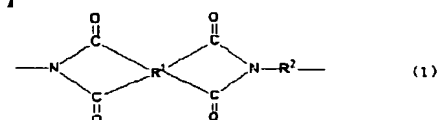
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、高耐久性樹脂であるポリイミドを構成樹脂成分とするハニカム膜を実現するために鋭意検討をおこない、本発明を見出した。

【0007】 即ち、本発明は、両親媒性ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を、相対湿度 50% 以上の大気下で基板上に塗布し、該有機溶媒を蒸発させることにより生じた微小水滴を蒸発させることにより得られる多孔質膜において、該多孔質膜が式 (1)

【0008】

【化 3】

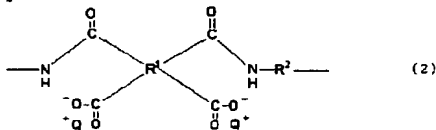


【0009】(式中、 R^1 はテトラカルボン酸残基、 R^2 はジアミン残基を示す。)で表される繰り返し単位を有するポリイミドからなることを特徴とするポリイミド多孔質膜に関する。

【0010】また、本発明は

【0011】

【化4】



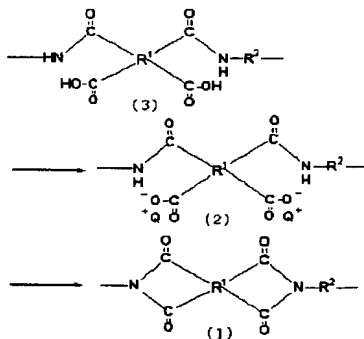
【0012】(式中、 R^1 はテトラカルボン酸残基、 R^2 はジアミン残基を示し、Qは炭素数4以上の有機基を少なくとも1つ有するアンモニウムカチオン残基を示す。)で表されるポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体であり、かつこれを用いて多孔質膜を形成させてからイミド化することを特徴とするポリイミド多孔質膜の製造法に関する。

【0013】

【発明の実施形態】次に本発明によるポリイミドハニカム膜製造法を詳しく説明する。本発明のポリイミド多孔質膜の製法における反応スキームは以下で表される。

【0014】

【化5】



【0015】(式中、 R^1 、 R^2 及びQは前記と同じ意味を示す。)

即ち、式(1)で表されるポリイミドの前駆物質であるポリアミック酸(3)のポリイオン錯体(2)を得、脱水してイミド化して新規なポリイミドハニカム膜を得ることができる。

【0016】本発明者らのハニカム膜製造方法は、疎水性有機溶媒に両親媒性ポリマーを溶解させたものを基板上に塗布し、相対湿度が50%以上の空气中で該有機溶媒を徐々に蒸発させて作成する方法である。

【0017】有機溶媒の蒸散に伴い、蒸発潜熱により有機溶媒表面が結露して生成した微小水滴が該キャスト膜中で最密充填する。この微小水滴を蒸発させることで、直径5μm以下の微細孔が最密充填した構造の薄膜を作

成する方法である。

【0018】ところがポリイミド樹脂は先述のごとく一般に種々の有機溶媒に難溶であり、また両親媒性ポリマーではないため、これをそのまま上記のハニカム膜製造方法に適用することはできない。そこで本発明者らは、ポリイミドの前駆物質であるポリアミック酸が有機溶媒に可溶であり、脂質などとポリイオン性錯体を形成することができ、ハニカム膜製造に適していることに着目した。

【0019】本発明に用いるポリアミック酸とはテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を極性溶媒中で重合させ得た樹脂組成物である。本発明にはいづれの組成のポリアミック酸でも用いることができるが、ポリアミック酸をアルカリ水溶液で鹼化する際の加水分解に対する耐久性を考慮すると、テトラカルボン酸二無水物につき望ましくは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジアルコキシフェニル)テトラメチルジシロキサなどのビフェニル構造を有するテトラカルボン酸及びこれらの二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5, 1-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物であり、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0020】また、ジアミン化合物としてはp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベ

ンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1、4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9、10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1、3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4、4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2、2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2、2'-トリフルオロメチル-4、4'-ジアミノビフェニル、4、4'-ビス(4-ジアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジアミノシロキサン等が挙げられる。又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

【0021】本発明に用いる脂質とはポリアミク酸とポリイオン錯体を形成しうる物質群であり、炭素数4以上の脂肪族アンモニウム塩化合物又は脂環式アンモニウム塩化合物があげられる。これらアンモニウム塩化合物に限定されるものではないが、炭素数の範囲は通常4〜34であり、脂環式アンモニウム塩の炭素数は5〜6である。例示すればオクチルアミン、デシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアリアルアミン、ドコシルアミン、シクロヘキシルアミン等の第一アミン類の塩、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジステアリアルアミン、ジドコシルアミン、N-メチルオクチルアミン、N-メチル-n-デシルアミン、N-メチル-n-テトラデシルアミン、N-メチル-n-ヘキサデシルアミン、N-メチル-n-オクタデシルアミン、N-メチル-n-エイコシルアミン、N-メチル-n-ドコシルアミン、N-メチル-n-シクロヘキシルアミン等の第2アミン類の塩、N、N-ジメチルオクチルアミン、N、N-ジメチル-n-デシルアミン、N、N-ジメチル-n-テトラデシルアミン、N、N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミン、N、N-ジメチル-n-オクタデシルアミン、N、N-ジメチル-n-エイコシルアミン、N、N-ジメチル-n-ドコシルアミン、N、N-ジメチル-n-シクロヘキシルアミン等の第3アミン類の塩、ジメチルジオクチルアミン、ジメチルジデシルアミン、ジメチルジテトラデシルアミン、ジメチルジヘキサデシルアミン、ジメチルジオクタデシルアミン、ジメチルジエイコシルアミン、ジメチルジドコシルアミン、ジメチルジシクロヘキシルアミン等の第4アミン類の塩を挙げることができる。上記脂肪族アンモニウム塩は1種単独でも2種以上でも用いることができる。これらの中で第4級アンモニウム塩類が好ましい。第4級アンモニウム塩のカウンターアニオンとしてはカルボン酸アニオン、アルキ

ルスルホン酸アニオン、アルキルリン酸アニオンなど有機アニオン、または無機酸のアニオンを問わず用いることができる。好ましくは塩化物や臭化物などハロゲン化合物塩が用いられる。

【0022】本発明によるポリイオン錯体は、ポリアミク酸を塩基により中和したものを含む溶液に上記脂質をそのまま、または前記ポリアミク酸の重合に用いることができる有機溶媒に溶解させた脂質の溶液を混合することにより、行なうことができる。この反応は通常、0〜60℃、好ましくは室温で行なうことができる。この反応において、上記脂質化合物の使用量は、通常、ポリアミク酸分子における繰り返し単位1モルに対して0.5〜5モル、好ましくは0.5〜3モルである。脂質の使用量が、ポリアミク酸分子における繰り返し単位に対して少なすぎたり、多すぎたりすると、ポリイオン錯体のハニカム膜とした場合の孔径規則性、形状が悪くなる。

【0023】ポリイオン錯体を用いてハニカム膜を製造するが、このままではポリイミドではないため耐久性に乏しい。そこで構築したハニカム構造を維持したままポリアミク酸イオン錯体をポリイミドにイミド化しなければならない。ポリアミク酸イオン錯体は加熱や有機溶媒への耐久性に乏しく、イミド化反応を慎重におこなう必要がある。

【0024】次に本発明の実施手順を解説する。本発明を実施するにあたり、用意すべきポリアミク酸は周知の手法によって製造し、精製される。具体的には該テトラカルボン酸2無水物及びその誘導体と前記ジアミンを反応、重合させて得ることができる。この際用いるテトラカルボン酸2無水物のモル数とジアミンと一般ジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常、重合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。このときに注意すべきはポリアミク酸の分子量であり、分子量が大きすぎるとハニカム膜を製造した際に、脆い膜になったり着色したりする恐れがあり、ハニカム膜の作成に困難をきたすこともある。また分子量が小さすぎると製造したハニカム膜の耐久性が落ちたりハニカム膜の製造が難しくなるといった恐れがある。このため用いるべきポリアミク酸の分子量は数平均分子量で3,000から300,000に制御する必要があり、さらに好ましくは10,000から200,000に制御する必要がある。

【0025】また、アミン末端の封止剤として無水マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、ノルボルネンジカルボン酸無水物などの無水物、酸二無水物末端の封止剤としてはアニリンなどのモノアミンをポリイミド前駆体の重合時、もしくは重合終了後に末端濃度に応じて加え反応させても良い。

【0026】テトラカルボン酸2無水物と上記ジアミン

とを反応、重合させる方法は、特に限定されないが N-メチルピロリドンなどの極性溶媒に上記ジアミンを溶解し、その溶液中に上記テトラカルボン酸二無水物添加、反応させて、ポリアミック酸を合成する。その際の反応温度は好ましくは $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を選択することができる。

【0027】更にポリアミック酸の重合法としては通常の溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。

【0028】得られたポリアミック酸溶液はメタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿分離させポリアミック酸を粉末として使用することが出来る。

【0029】このポリアミック酸を熱アルカリ水溶液に溶解させる。アルカリ水溶液は無機物でも有機物でも本発明に適用されうるが、注意すべきは、アルカリ水溶液の pH が高すぎるとポリアミック酸が加水分解をおこし分子量が低下する恐れがあり、pH が低すぎるとポリアミック酸を溶解させるのに非常に長くの時間を必要とすることである。またアルカリ水溶液の温度が高すぎても低すぎても同様の問題が生ずる懸念がある。したがって好ましくは水酸化ナトリウム水溶液を pH 7.5 から pH 9 に調製して 50°C から 90°C にて用いる。ここで脂質を用いて溶解させることや超音波処理その他溶解促進効果を施すことも有用である。

【0030】この溶液に、脂質を超音波処理などして水に分散させたものを加え、温度を室温に戻して数時間静置する。ここに有機溶媒を加え、分液漏斗等で有機相を分取する。ここで用いられる有機溶媒は水とよく分離し、さらにポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体をよく溶解する溶媒を使用する必要がある。例示すればベンゼンなど芳香族、クロロホルムなどハロゲン化物、酢酸エチルなどエステル類、テトラヒドロフランなどエーテル類溶媒が用いられる。

【0031】次にこの有機相をエバポレータ等で濃縮し、有機溶媒で再沈処理する。ここで使用する有機溶媒は再沈処理の効率を高めるため、分取してきた有機相の有機溶媒と水をよく溶解し、さらにイオン錯体を形成していない脂質やポリマーが加水分解して生成したモノマーをよく溶解するものが適用される。例示すればメタノールなどアルコール類、アセトンなどケトン類、アセトニトリルなどニトリル類が好適である。

【0032】次にこの分散液から、遠心分離またはろ過などの手法を用いてポリイオン錯体を分離する。こうして精製したポリイオン錯体を有機溶媒に再び溶解させ、

定法にしたがって高湿度空气中でハニカム膜を作成する。ここで使用される溶媒は水とよく分離し、さらにポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体をよく溶解する溶媒を使用する必要がある。例示すればベンゼンなど芳香族、クロロホルムなどハロゲン化物、酢酸エチルなどエステル類、テトラヒドロフランなどエーテル類溶媒が用いられる。

【0033】作成されたハニカム膜はいまだポリアミック酸の脂質とのポリイオン錯体であり、このままでは耐久性が高いとは言えない。したがってこのハニカム膜をイミド化処理し、ポリイミドハニカム膜として発明が完成する。イミド化の方法は既知の手法が適用できるが、好ましくはハニカム膜を有機溶媒と無水酢酸とピリジンの混合溶液に浸漬する手法がとられる。ここで用いられる有機溶媒はポリイオン錯体を溶解せず、無水酢酸およびピリジンをよく溶解するものが好適に用いられる。例示すればベンゼンなど芳香族溶媒があげられる。

【0034】イミド化処理をおこなった後、残留する脂質をハニカム膜より除去することが望ましい。この目的のためには作成したポリイミドハニカム膜を有機溶媒で洗浄する。ここで使用する有機溶媒はポリイミドハニカム膜を溶解せず、脂質をよく溶解するものが望ましく、例示すればベンゼンなど芳香族、クロロホルムなどハロゲン化物、酢酸エチルなどエステル類、テトラヒドロフランなどエーテル類、エタノールなどアルコール類の溶媒が用いられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなら限定するものではない。

実施例 1

ビスフェニルテトラカルボン酸無水物 (BPDA) 29.4 g (0.1 mol) とジアミノジフェニルエーテル (DDE) 20.0 g (0.1 mol) のポリアミック酸を NMP 278 g 中、 23°C にて 24 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このとき溶液の一部を採取し GPC (センシウ科学、SSC-7200、RI ディテクタ使用) により数平均分子量を測定し、156,000 であることがわかった。この溶液を酢酸エチル 2 L にゆっくりと投入し再沈殿させ、ろ過、乾燥処理をしてポリアミック酸粉末 35.0 g を得た。このポリアミック酸 100 mg を pH 8 の水に熱をかけて溶解させた。一方、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミド 200 mg を 200 mL の水に超音波をかけて分散させた。

【0036】上記の 2 液を混合し、温度を室温に戻して一晩攪拌した。その後クロロホルムを加え、分液漏斗でクロロホルム相を分取した。エバポレータでクロロホルムを濃縮し、アセトンで再沈した。遠心分離機で 2600 rpm, 30 分遠心分離し、溶媒を乾燥させた (5

とを反応、重合させる方法は、特に限定されないが N-メチルピロリドンなどの極性溶媒に上記ジアミンを溶解し、その溶液中に上記テトラカルボン酸二無水物添加、反応させて、ポリアミック酸を合成する。その際の反応温度は好ましくは $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を選択することができる。

【0027】更にポリアミック酸の重合法としては通常の溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。

【0028】得られたポリアミック酸溶液はメタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿分離させポリアミック酸を粉末として使用することが出来る。

【0029】このポリアミック酸を熱アルカリ水溶液に溶解させる。アルカリ水溶液は無機物でも有機物でも本発明に適用されうるが、注意すべきは、アルカリ水溶液の pH が高すぎるとポリアミック酸が加水分解をおこし分子量が低下する恐れがあり、pH が低すぎるとポリアミック酸を溶解させるのに非常に長くの時間を必要とすることである。またアルカリ水溶液の温度が高すぎても低すぎても同様の問題が生ずる懸念がある。したがって好ましくは水酸化ナトリウム水溶液を pH 7.5 から pH 9 に調製して 50°C から 90°C にて用いる。ここで脂質を用いて溶解させることや超音波処理その他溶解促進効果を施すことも有用である。

【0030】この溶液に、脂質を超音波処理などして水に分散させたものを加え、温度を室温に戻して数時間静置する。ここに有機溶媒を加え、分液漏斗等で有機相を分取する。ここで用いられる有機溶媒は水とよく分離し、さらにポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体をよく溶解する溶媒を使用する必要がある。例示すればベンゼンなど芳香族、クロロホルムなどハロゲン化物、酢酸エチルなどエステル類、テトラヒドロフランなどエーテル類溶媒が用いられる。

【0031】次にこの有機相をエバポレータ等で濃縮し、有機溶媒で再沈処理する。ここで使用する有機溶媒は再沈処理の効率を高めるため、分取してきた有機相の有機溶媒と水をよく溶解し、さらにイオン錯体を形成していない脂質やポリマーが加水分解して生成したモノマーをよく溶解するものが適用される。例示すればメタノールなどアルコール類、アセトンなどケトン類、アセトニトリルなどニトリル類が好適である。

【0032】次にこの分散液から、遠心分離またはろ過などの手法を用いてポリイオン錯体を分離する。こうして精製したポリイオン錯体を有機溶媒に再び溶解させ、

定法にしたがって高湿度空气中でハニカム膜を作成する。ここで使用される溶媒は水とよく分離し、さらにポリアミック酸と脂質とのポリイオン錯体をよく溶解する溶媒を使用する必要がある。例示すればベンゼンなど芳香族、クロロホルムなどハロゲン化物、酢酸エチルなどエステル類、テトラヒドロフランなどエーテル類溶媒が用いられる。

【0033】作成されたハニカム膜はいまだポリアミック酸の脂質とのポリイオン錯体であり、このままでは耐久性が高いとは言えない。したがってこのハニカム膜をイミド化処理し、ポリイミドハニカム膜として発明が完成する。イミド化の方法は既知の手法が適用できるが、好ましくはハニカム膜を有機溶媒と無水酢酸とピリジンの混合溶液に浸漬する手法がとられる。ここで用いられる有機溶媒はポリイオン錯体を溶解せず、無水酢酸およびピリジンをよく溶解するものが好適に用いられる。例示すればベンゼンなど芳香族溶媒があげられる。

【0034】イミド化処理をおこなった後、残留する脂質をハニカム膜より除去することが望ましい。この目的のためには作成したポリイミドハニカム膜を有機溶媒で洗浄する。ここで使用する有機溶媒はポリイミドハニカム膜を溶解せず、脂質をよく溶解するものが望ましく、例示すればベンゼンなど芳香族、クロロホルムなどハロゲン化物、酢酸エチルなどエステル類、テトラヒドロフランなどエーテル類、エタノールなどアルコール類の溶媒が用いられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。

実施例 1

ビスフェニルテトラカルボン酸無水物 (BPDA) 29.4 g (0.1 mol) とジアミノジフェニルエーテル (DE) 20.0 g (0.1 mol) のポリアミック酸を NMP 278 g 中、 23°C にて 24 時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このとき溶液の一部を採取し GPC (センシュウ科学、SSC-7200、RI デテクタ使用) により数平均分子量を測定し、156,000 であることがわかった。この溶液を酢酸エチル 2 L にゆっくりと投入し再沈殿させ、ろ過、乾燥処理をしてポリアミック酸粉末 35.0 g を得た。このポリアミック酸 100 mg を pH 8 の水に熱をかけて溶解させた。一方、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミド 200 mg を 200 mL の水に超音波をかけて分散させた。

【0036】上記の 2 液を混合し、温度を室温に戻して一晚攪拌した。その後クロロホルムを加え、分液漏斗でクロロホルム相を分取した。エバポレータでクロロホルムを濃縮し、アセトンで再沈した。遠心分離機で 2600 rpm, 30 分遠心分離し、溶媒を乾燥させた (5

2. 5 mg, 収率22.5%)。このポリイオン錯体溶液を希釈し、5 g/Lの濃度のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を5 mL取りガラスシャーレ上に滴下し、飽和水蒸気を2 L/分の流量にて吹き付けてハニカム膜を作成した。光学顕微鏡による観察から直径2 μ m程度の微細孔が最密充填された構造のハニカム膜が生成していることを確認した(図1)。

【0037】このハニカム膜をベンゼン：無水酢酸：ピリジン=3：1：1の溶液中に一晚浸漬し、ポリイオン錯体をイミド化処理をしてポリイミドハニカム膜を作成した。脂質はエタノールでリンスすることによって除去した。光学顕微鏡による観察から、イミド化処理後もハニカム膜構造が保持されていることを確認した(図2)。耐熱性試験はハニカム膜をエタノール中でガラス基板から剥離させ、カバーガラス上に乗せ、ホットステージ上で毎分10℃の昇温で加熱して顕微鏡観察することでおこなった。この結果、作成したポリイミドハニカム膜は約300℃までそのハニカム構造を保持することが確認された。

【0038】実施例2

同様の手法で、基板を金イオンをスパッタしたITO電極付きガラスに変えてポリイミドハニカム膜を作成した。この試料を用いて、ポリイオン錯体とポリイミドハニカム膜についてFT-IRによる測定をおこない比較した(図3)。

【0039】この結果、ポリイオン錯体のスペクトルで観察された脂質のアルキル鎖に由来する2900 cm^{-1} 前後のピークとアミドに特徴的な1600 cm^{-1} 程度のピークがポリイミドでは観察されなくなり、代わってイミドに特徴的な1720 cm^{-1} と1780 cm^{-1} に新たなピークが観察されたことから、ポリイミドが形成され、脂質は洗い流されていることが確認された。

【0040】実施例3

シクロブタンテトラカルボン酸無水物(CBDA) 19.6 g (0.1 mol) とジアミノジフェニルエーテル(DDE) 20.0 g (0.1 mol) のポリアミック酸をNMP 222 g中、23℃にて24時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このとき溶液の一部を採

取しGPC (センシウ科学、SSC-7200、RIディテクタ使用)により数平均分子量を測定し、75,000であることがわかった。この溶液を酢酸エチル2 Lにゆっくりと投入し再沈殿させ、ろ過、乾燥処理をしてポリアミック酸粉末30.0 gを得た。このポリアミック酸470 mgをpH8の水に熱をかけて溶解させた。一方、ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミド 1.90 gを200 mLの水に超音波をかけて分散させた。上記の2液を混合し、温度を室温に戻して一晚攪拌した。この後クロロホルムを加え、分液漏斗でクロロホルム相を分取した。エバポレータでクロロホルムを濃縮し、アセトニトリルで2回再沈した。これを乾燥させた(873 mg, 収率77.6%)。

【0041】このポリイオン錯体溶液の5 g/Lの濃度のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を5 mL取りガラスシャーレ上に滴下し、飽和水蒸気を2 L/分の流量にて吹き付けてハニカム膜を作成した。光学顕微鏡による観察から直径2 μ m程度の微細孔が最密充填された構造のハニカム膜が生成していることを確認した。このハニカム膜をベンゼン：無水酢酸：ピリジン=3：1：1の溶液中に一晚浸漬し、ポリイオン錯体をイミド化処理をしてポリイミドハニカム膜を作成した。脂質はエタノールでリンスすることによって除去した。光学顕微鏡による観察から、イミド化処理後もハニカム膜構造が保持されていることを確認した。

【0042】

【発明の効果】本発明は、ポリイミド前駆物質であるポリアミック酸にてハニカム膜を作成した後イミド化処理し、ポリイミドハニカム膜を作成することによって耐久性に優れたハニカム膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に基づき作成したポリアミック酸ハニカム膜の顕微鏡写真。

【図2】実施例1に基づき作成したポリイミドハニカム膜の顕微鏡写真。

【図3】実施例2に基づき作成したポリアミック酸ハニカム膜とポリイミドハニカム膜のFT-IRスペクトルによる比較。

2.5 mg, 収率22.5%)。このポリイオン錯体溶液を希釈し、5 g/Lの濃度のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を5 mL取りガラスシャーレ上に滴下し、飽和水蒸気を2 L/分の流量にて吹き付けてハニカム膜を作成した。光学顕微鏡による観察から直径2 μ m程度の微細孔が最密充填された構造のハニカム膜が生成していることを確認した(図1)。

【0037】このハニカム膜をベンゼン：無水酢酸：ピリジン=3：1：1の溶液中に一晩浸漬し、ポリイオン錯体をイミド化処理をしてポリイミドハニカム膜を作成した。脂質はエタノールでリンスすることによって除去した。光学顕微鏡による観察から、イミド化処理後もハニカム膜構造が保持されていることを確認した(図2)。耐熱性試験はハニカム膜をエタノール中でガラス基板から剥離させ、カバーガラス上に乗せ、ホットステージ上で毎分10℃の昇温で加熱して顕微鏡観察することでおこなった。この結果、作成したポリイミドハニカム膜は約300℃までそのハニカム構造を保持することが確認された。

【0038】実施例2

同様の手法で、基板を金イオンをスパッタしたITO電極付きガラスに変えてポリイミドハニカム膜を作成した。この試料を用いて、ポリイオン錯体とポリイミドハニカム膜についてFT-IRによる測定をおこない比較した(図3)。

【0039】この結果、ポリイオン錯体のスペクトルで観察された脂質のアルキル鎖に由来する2900 cm^{-1} 前後のピークとアミドに特徴的な1600 cm^{-1} 程度のピークがポリイミドでは観察されなくなり、代わってイミドに特徴的な1720 cm^{-1} と1780 cm^{-1} に新たなピークが観察されたことから、ポリイミドが形成され、脂質は洗い流されていることが確認された。

【0040】実施例3

シクロブタンテトラカルボン酸無水物(CBDA) 19.6 g (0.1 mol) とジアミノジフェニルエーテル(DDE) 20.0 g (0.1 mol) のポリアミック酸をNMP 222 g中、23℃にて24時間反応させポリアミック酸溶液を調製した。このとき溶液の一部を採

取しGPC(センシウ科学、SSC-7200、RIDディテクタ使用)により数平均分子量を測定し、75,000であることがわかった。この溶液を酢酸エチル2 Lにゆっくりと投入し再沈殿させ、ろ過、乾燥処理をしてポリアミック酸粉末30.0 gを得た。このポリアミック酸470 mgをpH8の水に熱をかけて溶解させた。一方、ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミド 1.90 gを200 mLの水に超音波をかけて分散させた。上記の2液を混合し、温度を室温に戻して一晩攪拌した。この後クロロホルムを加え、分液漏斗でクロロホルム相を分取した。エバポレータでクロロホルムを濃縮し、アセトニトリルで2回再沈した。これを乾燥させた(873 mg, 収率77.6%)。

【0041】このポリイオン錯体溶液の5 g/Lの濃度のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を5 mL取りガラスシャーレ上に滴下し、飽和水蒸気を2 L/分の流量にて吹き付けてハニカム膜を作成した。光学顕微鏡による観察から直径2 μ m程度の微細孔が最密充填された構造のハニカム膜が生成していることを確認した。このハニカム膜をベンゼン：無水酢酸：ピリジン=3：1：1の溶液中に一晩浸漬し、ポリイオン錯体をイミド化処理をしてポリイミドハニカム膜を作成した。脂質はエタノールでリンスすることによって除去した。光学顕微鏡による観察から、イミド化処理後もハニカム膜構造が保持されていることを確認した。

【0042】

【発明の効果】本発明は、ポリイミド前駆物質であるポリアミック酸にてハニカム膜を作成した後イミド化処理し、ポリイミドハニカム膜を作成することによって耐久性に優れたハニカム膜を提供することができる。

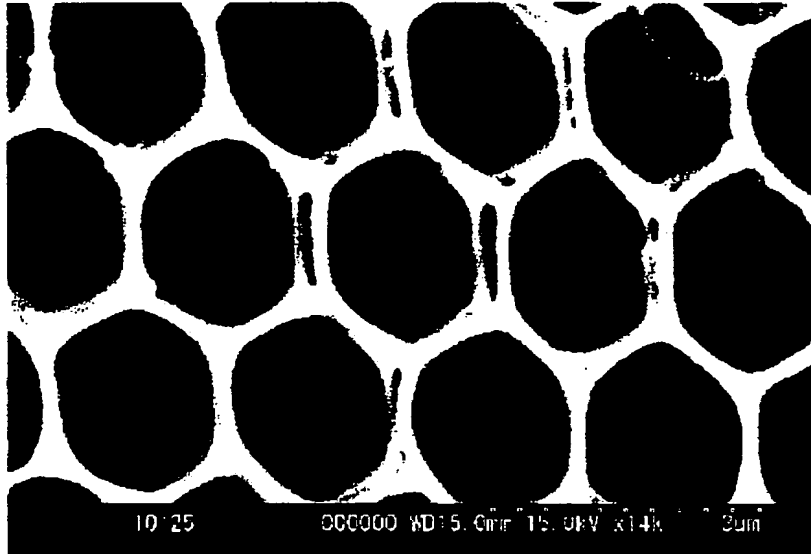
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に基づき作成したポリアミック酸ハニカム膜の顕微鏡写真。

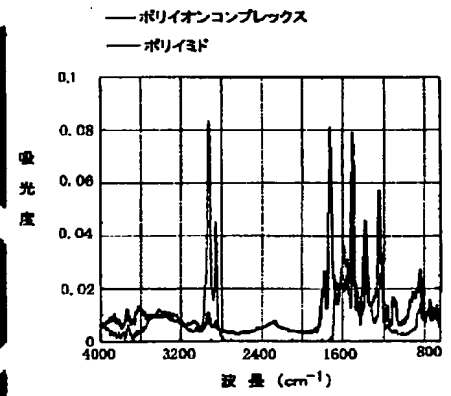
【図2】実施例1に基づき作成したポリイミドハニカム膜の顕微鏡写真。

【図3】実施例2に基づき作成したポリアミック酸ハニカム膜とポリイミドハニカム膜のFT-IRスペクトルによる比較。

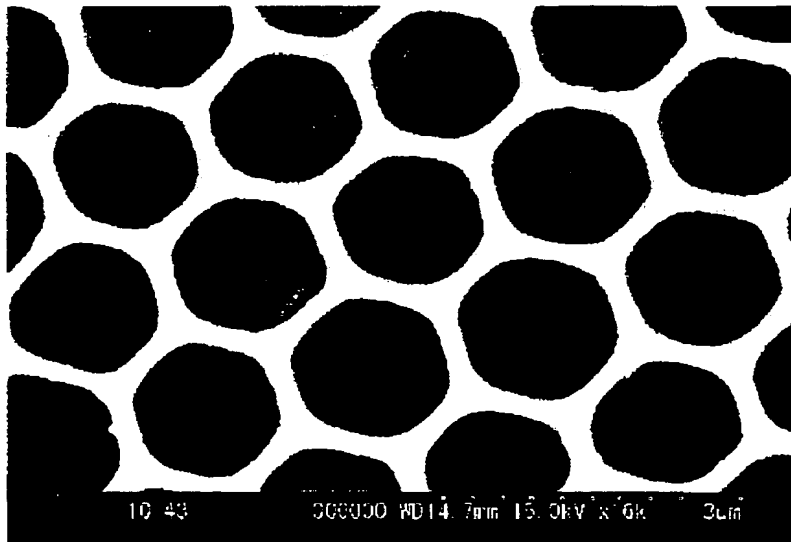
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
B 2 9 K 105:04

識別記号

F I
B 2 9 K 105:04

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4D006 GA50 MA03 MA12 MA21 MB15
MC58X NA04 NA10 NA16
NA64 PC01
4F205 AA40 AC05 AG20 AM26 GA06
GB01 GE22 GN22 GN24
5H026 AA06 CX05 EE18